

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-121176

(43)公開日 平成11年(1999)4月30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>  
H 05 B 33/22

識別記号

F I  
H 05 B 33/22

A  
B  
B  
Z

33/14  
33/26

33/14  
33/26

SEARCHED

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平9-278410

(71)出願人 000005821

(22)出願日 平成9年(1997)10月13日

松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 岸本 良雄  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

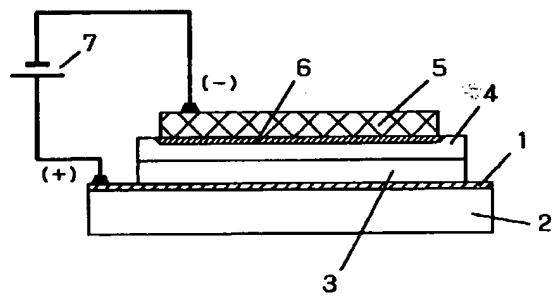
(54)【発明の名称】注入形電場発光デバイスとその製造方法

(57)【要約】

【課題】輝度バラツキが小さく、長寿命の素子をつくること。

【解決手段】蒸着装置内に、透明電極を形成したガラス基板と、蒸発源の4個の加熱ポートにTPD、Al<sub>1</sub>q、アルミニウム金属、リチウム金属を入れ、まず、TPD、Al<sub>1</sub>qを加熱して毎秒0.1nm程度で蒸着した。次いでリチウム金属を入れたポートを加熱し、不純物ガスを除き毎秒0.02nm程度になるように制御してAl<sub>1</sub>qとLiとを同時蒸着し厚み約6nmのAl<sub>1</sub>とLiのキノリノール複核金属錯体の超薄膜6を形成した。更に2wt%のリチウム含有金属合金薄膜を160nmの厚みで蒸着した。得たデバイスは、直流電圧5V印加で2.3mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、117cd/m<sup>2</sup>の均一性の高い輝度が得られた。100cd/m<sup>2</sup>での寿命試験で輝度の半減時間は比較例に比べ、5倍に延びた。

6 非イオン性有機金属錯体の  
界面超薄膜



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正孔注入用透明電極と電子注入用薄膜電極よりなる一対の電極間に、電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有する注入形電場発光デバイスであつて、前記電子輸送性有機分子よりなる電子輸送層と前記電子注入用薄膜電極との間に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を電子供与体とする非イオン性有機金属錯体よりなる厚み20nm以下の界面超薄膜が形成されてなることを特徴とする注入形電場発光デバイス。

【請求項2】電子注入用薄膜電極が、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜で、非イオン性有機金属錯体が、前記Ca、Mg、Liのいずれかとの、窒素または/および硫黄配位金属錯体又はアゾメチソ金属錯体よりなる請求項1記載の注入形電場発光デバイス。

【請求項3】電子輸送性有機分子が、芳香族アゾメチソ化合物よりなる請求項1記載の注入形電場発光デバイス。

【請求項4】電子輸送性有機分子が、蛍光発光性有機金属錯体 [M1(D)n] (M1は両性金属元素で、x>0、Dは窒素または/および硫黄含有パイ電子共役性有機分子よりなる配位子、nは配位数でn≥1) であり、Ca、Mg、Liのいずれかの金属元素(M2)と複核金属錯体 [(M2)xM1(D)n] 構造のアゾメチソ金属錯体を形成してなる請求項1記載の注入形電場発光デバイス。

【請求項5】窒素または/および硫黄含有パイ電子共役性有機分子よりなる配位子Dが、含窒素異節環状化合物よりなる請求項4記載の注入形電場発光デバイス。

【請求項6】含窒素異節環状化合物が、キノリン系、イミダゾール系、トリアゾール系、オキサジアゾール系、オキシキナゾリン系化合物より選ばれた少なくとも一種を配位子とする有機金属錯体である請求項5記載の注入形電場発光デバイス。

【請求項7】金属合金薄膜が、Al合金、Al-Zn合金、Ag合金、Sn合金、Bi合金、In合金の少なくとも一種である請求項2記載の注入形電場発光デバイス。

【請求項8】蛍光発光性有機金属錯体が、LiとAlの有機金属錯体で、電子注入用薄膜電極が、0.01~1.0atomic%のLiを含有したAl合金、Sn合金、Bi合金のいずれかである請求項4~6または7のいずれかに記載の注入形電場発光デバイス。

【請求項9】正孔注入用透明電極と電子注入用薄膜電極よりなる一対の電極間に、電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有する注入形電場発光デバイスの製造方法であつて、前記電子輸送性有機分子として窒素または/および硫黄含有化合物で構成した電子輸送層の上に、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜よりなる前記電子注入用薄膜電極を形成するに際し、前記電子輸送層面上に、蒸着法により前記窒素または

/および硫黄含有化合物と、前記Ca、Mg、Liのいずれかの活性金属元素とを直接接触反応させ、前記界面に厚み20nm以下の、窒素または/および硫黄配位金属錯体又はアゾメチソ金属錯体の界面超薄膜を形成させてなることを特徴とする注入形電場発光デバイスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、発光ディスプレイ、発光ダイオードおよび面発光光源などに用いられる注入型電場発光デバイスおよびその製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電場発光デバイス(EL)よりなるディスプレイパネルは、視認性が高く、表示能力に優れ、高速応答も可能という特徴を持っている。近年、有機化合物を構成材料とする注入形電場発光デバイスについて報告がなされた(例えば、関連論文 アプライド・フィジックス・レターズ、第51卷913頁1987年(Applied Physics Letters, 51, 1987, P. 913.)。)

【0003】この報告でC. W. Tangらは有機発光層及び電荷輸送層を積層した構造の注入形電場発光デバイスを開示している。ここでは発光材料として高い発光効率と電子輸送を合わせ持つトリス(8-キノリノール)アルミニウム錯体(以下Alqと略す)を用いて、優れた注入形電場発光デバイスを得ている。

【0004】また、ジャーナル・オブ・アプライド・フィジックス、第65卷3610頁1989年(Journal of Applied Physics, 65, 1989, p. 3610.)には、有機発光層を形成するAlqにクマリン誘導体やDCM1(Eastman Chemicals)等の蛍光色素をドープした素子を作製し、色素の適切な選択により発光色が変わることを報告すると共に、発光効率も非ドープに比べ上昇することを開示している。この研究に統いて多くの研究開発がなされ、新しい機能材料として、蛍光発光性のキレート金属錯体や電子輸送性有機分子や正孔輸送性有機分子が開発され検討されている。

【0005】また、注入形電場発光デバイスの電子注入電極としては、仕事関数の小さいMg-Ag、Ca、Ag、Li-Al、Li-Ag、およびAlなどの金属薄膜電極が、例えば特開昭60-165771号公報や特開平5-121172号公報などに開示され、蒸着によって電極が形成されている。

【0006】また、上記電子注入電極と金属錯体よりなる有機蛍光体薄膜層との界面の改善として、そこに上記カソード金属の濃度の連続的に増加する連続層を設けて素子の寿命特性を改善し安定化する構成が、特開平4-109589号公報に開示されている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかし注入形電場発光

デバイスでは、発光効率や発光の均一性をさらに高めると共に、素子寿命の長期化をさらに図らなければならぬという課題があった。

【0008】そこで、本発明は上記従来の問題点を解決するもので、輝度バラツキが小さくかつ素子寿命に優れる注入形電場発光デバイスを提供することを第1の目的としている。

【0009】第2の目的は上記注入形電場発光デバイスの具体的な製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記第1の目的を達成するために、本発明は正孔注入用透明電極と電子注入用薄膜電極よりなる一対の電極間に、電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有する注入形電場発光デバイスであって、前記電子輸送性有機分子よりなる電子輸送層と前記電子注入用薄膜電極との間に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を電子供与体とする非イオン性有機金属錯体よりなる厚み20nm以下の界面超薄膜が形成されてなる注入形電場発光デバイスより構成される。

【0011】これにより、輝度バラツキが小さくかつ素子寿命に優れる注入形電場発光デバイスが得られる。

【0012】また、第2の目的を達成するために、本発明は正孔注入用透明電極と電子注入用薄膜電極よりなる一対の電極間に、電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有する注入形電場発光デバイスの製造方法であって、前記電子輸送性有機分子として窒素または/及び硫黄含有化合物で構成した電子輸送層の上に、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜よりなる前記電子注入用薄膜電極を形成するに際し、前記電子輸送層界面上に、蒸着法により前記窒素または/および硫黄含有化合物と、前記Ca、Mg、Liのいずれかの活性金属元素とを直接接触反応させ、前記界面に厚み20nm以下の、窒素または/および硫黄配位金属錯体又はアゾメチニン金属錯体の界面超薄膜を形成させてなることを特徴とする注入形電場発光デバイスの製造方法より構成される。これにより、輝度バラツキが小さくかつ寿命に優れる素子が得られる。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明（請求項1）は、正孔注入用透明電極と電子注入用薄膜電極よりなる一対の電極間に、電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有する注入形電場発光デバイスであって、前記電子輸送性有機分子よりなる電子輸送層と前記電子注入用薄膜電極との間に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を電子供与体とする非イオン性有機金属錯体よりなる厚み20nm以下の界面超薄膜が形成されてなる注入形電場発光デバイスとしたものであり、この界面超薄膜がトンネル効果によって、電極からの電子の注入を容易にすると共に、電極界面近傍のアルカリ金属またはアルカリ土類金属と上記錯体を形成することによって電極界面をきわめ

て安定にし高性能な電子注入を長期間可能にするという作用を有する。

【0014】即ち、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の錯体化により活性な水酸化物の生成を妨げ、強アルカリ性を和らげて界面の化学的安定性を高めるという作用をすると考えられる。ここで用いるアルカリ金属としては、リチウムが最も適し、アルカリ土類金属としてはMg、Caが適している。

【0015】上記のアルカリ金属またはアルカリ土類金属を電子供与体とする本発明の非イオン性有機金属錯体は、金属元素と配位子との間に強い結合を持つ錯体ではないが、例えば専門書である井口洋夫、中田一郎、旗野昌弘共編「有機半導体」共立出版（1966年）の185頁の表6.17に示されている例から錯体を形成することがわかる。これらは低い仕事関数を有する化合物で、安定な電子注入用薄膜電極の作用を理解できる。

【0016】上記アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含有した金属合金薄膜のアルカリ金属、アルカリ土類金属の濃度は、その電子注入性能を決める仕事関数や金属薄膜の成膜性、および電極金属やその界面の安定性などから最適値がある。

【0017】上記の電子輸送性有機分子や正孔輸送性有機分子には、一般にすでに知られている有機金属系色素やアミン類などが用いられるが、これらに、例えば、DPT（diphenyltetracene）、BTX（benzotioxacene）、キナクリドン、ルブレンなどのドーパントと一緒に加えてさらに効果をあげることも可能である。

【0018】本発明（請求項2）は、上記電子注入用薄膜電極が、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜で、非イオン性有機金属錯体が前記Ca、Mg、Liのいずれかとの、窒素または/および硫黄配位金属錯体又はアゾメチニン金属錯体よりなる構成としたもので、非イオン性錯体は電気分解し難いので望ましく、またデバイスの作製時に電子輸送性有機分子よりなる電子輸送層の表面近傍で、蒸着されるCa、Mg、Liのいずれかとの反応によって直接生成できるという特徴がある上、この金属錯体層と電子輸送層の配位子である有機分子が同じ分子であるため、界面障壁ができ難いという優れた作用がある。

【0019】上記窒素または/および硫黄配位金属錯体とは、窒素または/および硫黄含有化合物を配位子とする金属錯体をいい、この窒素含有化合物としてはおもに複数の芳香環が窒素に結合した芳香族系の第3級ポリアミンが用いられる。

【0020】又、窒素含有化合物として含窒素異節環状化合物も適しており、5員環化合物としてピロール、イミダゾール、トリアゾールなどの各種誘導体（多環誘導体、置換基付誘導体など）、6員環化合物としてピリジン、ピリミジン、トリアジンなどの各種誘導体（ナフ

トキノリンのような多環誘導体、置換基付誘導体など)がある。

【0021】また、このほかにヘテロ元素を含む多くの芳香族総合多環化合物が本発明に適しており、具体的にはカルバゾール類やキノリン類、アクリジン類、フタロシアニンなどのポルフリン誘導体、フェナントロリン誘導体、テトラチオフルバレン類、チオフェン類、ビスマレイミド類、シアノキノン類、シアノキノジメタン類などがある。

【0022】一方、上記アゾメチニン金属錯体とは、アゾメチニン化合物のアゾメチニン結合( $-C=N-$ )にCa、Mg、Liのいずれかが付加した有機金属錯体で、中でも芳香族性アゾメチニン結合を有する化合物とリチウムとの錯体が本発明には最も好ましい。このような芳香族アゾメチニン化合物には、ビリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジンなどの含窒素異節環状化合物がある。

【0023】さらにこれらに置換基を導入した誘導体があり、キノリノールなどのオキシ芳香族アゾメチニン化合物もこれに属す。また、上記のような窒素または/および硫黄やアゾメチニン構造を導入したクラウンエーテルを配位子とするクラウンエーテルアルカリ金属錯体などもこれらに属す。

【0024】本発明(請求項3)は、上記電子輸送性有機分子が、芳香族アゾメチニン化合物よりも構成したものであり、電子輸送性有機分子が安定な芳香族アゾメチニン化合物よりもなるため、界面で好適な錯体を形成できる。

【0025】本発明(請求項4)は、上記電子輸送性有機分子が、蛍光発光性有機金属錯体[M1(D)n]であり(Dは窒素又は/及び硫黄含有パイ電子共役性有機分子よりもなる配位子、nは配位数でn≥1)、Ca、Mg、Liのいずれかの金属元素(M2)と複核金属錯体[(M2)xM1(D)n]構造のアゾメチニンリチウム錯体を形成してなる構成(M1は両性金属元素で、x>0)としたものであり、Ca、Mg、Liのいずれかの金属元素(M2)と電子輸送性を有する蛍光発光性有機金属錯体とが、電子注入用薄膜電極と電子輸送層との界面に安定で電子注入性能の高い複核金属錯体を形成し、電子の注入作用を高めるという作用をする。

【0026】上記複核金属錯体のM1は両性金属元素で、A1、Zn、B、Si、Snなどに代表される多くの元素があり、上記のような複核金属錯体を形成し易い性質を有する。

【0027】本発明(請求項5)は、上記窒素又は/および硫黄含有パイ電子共役性有機分子よりもなる配位子Dが、含窒素異節環状化合物よりもなる構成したものであり、ビリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジンなどの骨格を有する芳香族アゾメチニン化合物やこれらのオキシ誘導体(例えばキノリノールなど)などの含窒素異節環状化合物が本発明に適しており、これらは優れた化

学的安定性、電子的安定性(電子の授受の繰り返し安定性)を有し、デバイスの輝度の均一性、長寿命の特性を与えるという作用をする。

【0028】本発明(請求項6)は、上記含窒素異節環状化合物が、キノリン系、イミダゾール系、トリアゾール系、オキシジアゾール系、オキシキナゾリン系化合物より選ばれた少なくとも一種を配位子とする有機金属錯体としたものであり、キノリン系金属錯体は、蛍光発光性並びに電子的(レドックス的)安定性が高く、最も優れた具体的材料の一つであり、上記A1qやそのA1をBeに置き換えたBe<sub>(Qn)2</sub>など多くの化合物があるが、配位子のキノリノールは、芳香族性アゾメチニン結合を有し、また正孔輸送性アミン分子と親和性があることにより障壁や界面剥離を生じないという好適な作用を有する。

【0029】上記キノリン系有機金属錯体がA1qの場合、A1qはA1を核としキノリノール(Qn)3分子のエーテル基と窒素を配位子とするキノリノールアルミニウム錯体であり、複核金属錯体[Li<sub>x</sub>A1(Qn)<sub>3</sub>]は、Li<sub>x</sub>はむしろアゾメチニン結合と配位してアゾメチニンリチウム結合を形成し、全体として複核金属錯体を形成する。

【0030】この構造は、Li<sub>x</sub>とアゾメチニン結合との相互作用で、励起状態のA1qの蛍光の量子収率を高めるとともに、化学的安定性を補う働きをすると考えられる。

【0031】このA1qには、配位子数の異なるものや置換基の位置の異なるo、m、pの異性体などがあり、これらは蛍光波長や安定性に差はあるが、本発明は同様の作用をする。これらの錯体中の電子の移動は、おそらく内核の電子移動機構(Inner Sphere electron-exchange mechanism)で行われるものと推測される。

【0032】しかし、これらの錯体分子が、ExcimerやExciplexを形成して外核(Outer Sphere)で電子交換して蛍光発光している場合もある。

【0033】本発明に用いられる上記のキノリン系化合物としては、上記A1qのキノリノール類のほかナフトキノリン類やキノリン錯体等がある。イミダゾール系化合物としては、ベンツイミダゾール類やフェニル置換、ジフェニル置換、ピリジル置換などの芳香族誘導体等が適しており、これらと類似の作用をする類似構造体にトリアジン誘導体がある。

【0034】オキシジアゾール系化合物としては、やはり同様にフェニル置換、ジフェニル置換、ピリジル置換などの芳香族誘導体等が適している。オキシキナゾリン系化合物としては、上記キノリン類と同様に多くの誘導体がある。

【0035】本発明（請求項7）は、上記金属合金薄膜が、Al合金、Al-Zn合金、Ag合金、Sn合金、Bi合金、In合金の少なくとも一種としたものであり、このように安定で成膜性の優れた金属と合金化することによって優れた電極材料として作用をする。

【0036】本発明（請求項8）は、上記蛍光発光性有機金属錯体が、LiとAlの有機金属錯体で、電子注入用薄膜電極が、0.01~1.0atomic%のLiを含有したAl合金、Sn合金、Bi合金のいずれかとしたものであり、電子注入用薄膜電極とその界面の金属錯体超薄膜層とをいずれも金属成分としてAlとLiのみで構成できるため、デバイスの寿命を高める上で好適で、高寿命化に優れた作用をする。

【0037】本発明のデバイスの構成は、基本的には一对の電極間に、電子輸送性有機分子による電子輸送層と正孔輸送性有機分子による正孔輸送層と蛍光発光性有機分子とより構成され、上記のように電子輸送性有機分子が蛍光発光性を有する場合は有機層二層で構成されることが多い。しかし、蛍光発光性分子を別個に加えて3層構造のデバイスとしてもよく、またドーパントや導電性高分子層などを加えた素子構成も容易に可能である。

【0038】本発明（請求項9）は、正孔注入用透明電極と電子注入用薄膜電極による一对の電極間に、電子輸送性有機分子と正孔輸送性有機分子とを有する注入形電場発光デバイスの製造方法であって、前記電子輸送性有機分子として窒素または/および硫黄含有化合物で構成した電子輸送層の上に、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜による前記電子注入用薄膜電極を形成するに際し、前記電子輸送層界面上に、蒸着法により前記窒素または/および硫黄含有化合物と、前記Ca、Mg、Liのいずれかの活性金属元素とを直接接触反応させ、前記界面に厚み20nm以下の、窒素または/および硫黄配位金属錯体又はアゾメチレン金属錯体の界面超薄膜を形成させてなる注入形電場発光デバイスの製造方法とすることにより、デバイスに優れた化学的安定性、電子的安定性を与えるという作用をする。

【0039】すなわち、従来デバイス作製時に電子輸送層とCa、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜による電子注入用薄膜電極との界面に、Ca、Mg、Liの、窒化物、酸化物および水酸化物などの形成をなくし、その界面に上記錯体層をうまくつくることによって輝度バラツキが小さくかつ素子寿命に優れる素子が得られる。

【0040】本発明のアルカリ金属の中でリチウムは適した金属であるが、リチウム金属は融点186°Cの非常に窒素化及び酸化され易い金属で、蒸発源（蒸着ポート）のリチウム金属の表面に窒化リチウムや酸化リチウムや水酸化リチウムが形成される。窒化リチウムLi<sub>3</sub>Nは茶褐色の化合物で、溶融Liは容易に窒素中でLi<sub>3</sub>

Nを形成するし、湿った窒素中でも容易に形成される。

【0041】Li<sub>3</sub>Nはまたイオン伝導体でもあり好ましくない。この窒化リチウムはAlと反応して、Li<sub>3</sub>N·AlN（灰色結晶）を形成する性質がある。また、窒化リチウムは水と反応して水酸化リチウムを生成し強いアルカリ性を示すため、デバイスの安定性を高めるためには、これらの有害なリチウム化合物の形成をなくし上記のような錯体を形成させることによって、デバイスを安定化でき、極めて高効率の発光が得られるという作用を有する。

【0042】この製造方法のいくつかの具体的な例を次に示す。

（1）蒸着ターゲット上の電子輸送性有機分子による電子輸送層の表面上に、前記電子注入用薄膜電極として、還元性ガスを含有した（真空度10<sup>-4</sup>torr以下の高）真空中でCa、Mg、Liのいずれかの蒸発源と金属蒸発源との同時蒸着によって、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜を蒸着する製造方法で、還元性ガスによって有害なリチウム化合物の形成を回避でき効率的に錯体形成できる。還元性ガスには水素が最も適するが、種々の還元作用を有するガスも利用可能で、これらを真空チャンバー中に少し導入することによって達成できる。還元性ガスとしては、種々あるが水素が望ましい。

【0043】（2）上記（1）と同様に同時蒸着によって、Ca、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜を形成するにあたって、真空度10<sup>-4</sup>torr以下の高真空中で前記リチウム蒸発源の温度を融点近傍の温度で3分以上放置し、初期蒸発の減少と停止を確かめた後、前記のCa、Mg、Liのいずれかの蒸発源の温度を少し上昇させ一定速度で蒸発させて前記同時蒸着を開始することによって、有害なアルカリ金属化合物の蒸着を回避してうまく錯体を形成させることができるという作用を有する。

【0044】（3）例えば、Alを電子輸送層に用いる場合、Li蒸発源とAl蒸発源とキノリン誘導体蒸発源からの3者同時蒸着によって、前記電子輸送層と前記電子注入用薄膜電極との界面に、アゾメチルリチウム錯体の界面超薄膜を形成する方法で、界面にアゾメチルリチウム錯体の形成を確実に行う方法の一つである。

【0045】（4）アルカリ金属またはアルカリ土類金属の蒸発源からの蒸発速度をモニター制御する方法で、電子注入用薄膜電極としての性能に非常に重要な金属合金薄膜中のCa、Mg、Liなどの濃度を0.01~1.0atomic%の範囲で精密にコントロールするのを助けるという作用を有する。

【0046】（5）移動式の蒸着ターゲット上の前記デバイスの前記電子輸送性有機分子による電子輸送層の表面上に、前記電子注入用薄膜電極として、Ca、M

g、Liのいずれかの蒸発源と金属蒸発源からの同時蒸着によって、前記蒸着ターゲットを連続移動させながらCa、Mg、Liのいずれかを含有した金属合金薄膜を形成してなる製造方法で、蒸着ターゲットを移動させ連続蒸着することによりターゲットの新しい面に連続蒸着されるため、Ca、Mg、Liなどの活性金属元素とターゲット表面との反応性が高く、また工業的な大量生産にも有用な方法である。

【0047】また、本発明の製造方法として、上記各種薄膜の形成法としては、蒸着法に代表される真空中での各種薄膜形成法以外に、スピナー、キャスト法などの湿式法や材料をインクジェットのように飛翔させる方法もあり、これらを適時利用できる。

【0048】以下、本発明の実施の形態について図1を用いて説明する。

(実施の形態1) 図1は本発明の注入形電場発光デバイスの構成の一例を示すもので、正孔注入用透明電極1を形成した透明基板2上に、蒸着工程により正孔輸送性有機分子よりなる正孔輸送層3と電子輸送性有機分子よりなる電子輸送層4を順次積層し、さらに電子輸送層4の表面に、電子注入用薄膜電極5を形成して構成される。

【0049】図1の電子輸送層4と電子注入用薄膜電極5との界面にはアルカリ金属またはアルカリ土類金属の非イオン性有機金属錯体の界面超薄膜6が形成され、効率的に電子注入が行われて輝度の均一性が向上し、特に低い駆動電圧での高輝度化が可能になるという作用を有する。

#### 【0050】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0051】(実施例1) 蒸着装置内に、予めインジウム・ティン・オキサイド(ITO)薄膜よりなる正孔注入用透明電極を形成したガラス基板を蒸着ターゲットとしてセットした。

【0052】蒸発源の4個の各加熱ポート各々に、正孔輸送性有機分子として、N,N'-bis(3-methylphenyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine(TPD)、電子輸送性有機分子としてAlq、アルミニウム金属、リチウム金属を入れてセットした。リチウム金属のポートには、その上に400メッシュの金網をかぶせた。

【0053】ベルジャーを閉め、真空中度を $2 \times 10^{-6}$  Torrまで引いた後、TPDのポートに電流を流し抵抗加熱して、上記ガラス基板上に蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として80nmのTPDを蒸着した。次いで、Alqのポートに電流を流し抵抗加熱して、同じく蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として50nmのAlqを蒸着した。

【0054】次いで、リチウム金属を入れた蒸発源のポートを加熱し、融点近傍で時間をかけて不純物ガスを除きその蒸着速度をリチウムの別個のもう一つの膜厚セン

サーでモニターしながら蒸着速度が毎秒0.02nm程度になるように精密な制御をし、AlqとLiとを同時蒸着し厚み約6nmのAlとLiのキノリノール複核金属錯体の超薄膜を形成した。

【0055】さらに、電子注入用薄膜電極として、リチウムの蒸発を膜厚センサーでモニターしながら、繞いてポートよりAlを蒸発させ両者の蒸着速度を毎秒1.5nmに一定にした後、同時蒸着により2wt%のリチウム含有金属合金薄膜を160nmの厚みで蒸着をした。

【0056】こうして得られた板状の注入形電場発光デバイスに、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、5V印加で $2.3 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、 $117 \text{ cd/m}^2$ の均一性の高い輝度が得られた。100cd/m<sup>2</sup>での寿命試験で輝度の半減時間は下記比較例に比べ、5倍に延びた。

【0057】(実施例2) 蒸着装置内に、予めITO薄膜よりなる正孔注入用透明電極を形成したガラス基板を蒸着ターゲットとしてセットした。蒸発源の4個の各加熱ポート各々に、正孔輸送性有機分子としてTPD、電子輸送性有機分子としてAlq、アルミニウム金属、リチウム金属を入れてセットした。リチウム金属のポートには、その上に400メッシュの金網2枚をかぶせた。

【0058】ベルジャーを閉め、真空中度を $2 \times 10^{-6}$  Torrまで引いた後、TPDのポートに電流を流し抵抗加熱して、上記ガラス基板上に蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として80nmのTPDを蒸着した。次いで、Alqのポートに電流を流し抵抗加熱して、同じく蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として50nmのAlqを蒸着した。

【0059】さらに電子注入用薄膜電極として、リチウム金属を入れた蒸発源のポートを融点近傍温度で16分間放置し、不純物ガス放出の減少と停止を計測した後、リチウムポートの温度を少し上昇させ、膜厚センサーでモニターしながらリチウムの蒸着速度が毎秒0.015nm程度になるように精密な制御をした。

【0060】繞いてAlを蒸発させ両者の蒸着速度を毎秒1.5nmに一定にした後、同時蒸着により1.0wt%のリチウム含有金属合金薄膜を170nmの厚みで蒸着をした。

【0061】こうして得られた注入形電場発光デバイスに直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、5V印加で $2.0 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、 $96 \text{ cd/m}^2$ の均一性の高い輝度が得られた。

【0062】リチウム含有金属合金薄膜とAlqよりなる電子輸送層との界面を分析したところ、AlとLiのキノリノール複核金属錯体が検出された。100cd/m<sup>2</sup>での寿命試験で輝度の半減時間は下記比較例に比べ、4倍に延びた。

【0063】(実施例3) 実施例2と同様に、蒸着装置内に正孔注入用透明電極を形成したガラス基板と蒸発源

## 11

の5個の加熱ポートをセットした。加熱ポートの各々に、正孔輸送性有機分子としてTPD、電子輸送性有機分子としてA1q、オキサジアゾール誘導体(2-(4-biphenyl)-5-(4-t-butylphenyl)-1,3-oxadizole)、アルミニウム金属、リチウム金属を入れてセットした。

【0064】真空度を $1.5 \times 10^{-6}$  Torrまで引いた後、TPDのポートに電流を流し抵抗加熱して、上記ガラス基板上に蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として90nmのTPDを蒸着した。次いで、A1qのポートに電流を流し抵抗加熱して、同じく蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として40nmのA1qを蒸着した。そしてこの後、続いて上記オキサジアゾール誘導体の超薄膜を8nmの厚みで形成した。

【0065】さらに、実施例2と同様に、電子注入用薄膜電極として、リチウム金属を入れた蒸発源のポートを融点近傍温度で不純物ガス放出の減少と停止を計測した後、膜厚センサーでモニターしながらリチウムの蒸発速度が毎秒0.015nm程度になるように精密な制御をした。

【0066】続いてA1を蒸発させ、両者の蒸発速度を毎秒1.5nmに一定にした後、同時蒸着によって1.0wt%のリチウム含有金属合金薄膜を200nmの厚みで蒸着をした。

【0067】こうして得られた注入形電場発光デバイスに、直流電圧を印加して、その発光特性を測定したところ、5V印加で $2.2 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、 $112 \text{ cd/m}^2$ の均一性の高い輝度が得られた。

【0068】A1-Li合金薄膜電極との界面を分析したところ、A1とLiのオキサジアゾール複核金属錯体が検出された。 $100 \text{ cd/m}^2$ での寿命試験で輝度の半減時間は下記比較例に比べ、6倍に延びた。

【0069】(実施例4)実施例3のオキサジアゾール誘導体の代わりに、イミダゾール誘導体(2,4,5-triphenylimidazole)を用いて、同様に素子を作製した。

【0070】こうして得られた注入形電場発光デバイスに、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、5V印加で $1.8 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、 $104 \text{ cd/m}^2$ の均一性の高い輝度が得られた。

【0071】A1-Li合金薄膜電極との界面を分析したところ、A1とLiのイミダゾール複核金属錯体が検出された。 $100 \text{ cd/m}^2$ での寿命試験で輝度の半減時間は下記比較例に比べ、7倍に延びた。

【0072】(実施例5)実施例1と同様に、蒸着装置内に正孔注入用透明電極を形成したガラス基板と蒸発源の5個の加熱ポートをセットした。加熱ポートの各々に、正孔輸送性有機分子としてTPD、電子輸送性有機分子としてA1q、トリアゾール誘導体(5,7-dimethyl-s-triazolopyrimidine)、アルミニウム金属、リチウム金属を入れてセットした。

【0073】ベルジャーを閉め、真空度を $2 \times 10^{-6}$  Torrまで引いた後、TPDのポートに電流を流し抵抗加熱して、上記ガラス基板上に蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として70nmのTPDを蒸着した。

次いで、A1qのポートに電流を流し抵抗加熱して、同じく蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として50nmのA1qを蒸着した。

## 12

orrまで引いた後、TPDのポートに電流を流し抵抗加熱して、上記ガラス基板上に蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として80nmのTPDを蒸着した。次いで、A1qのポートに電流を流し抵抗加熱して、同じく蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として55nmのA1qを蒸着した。

【0074】次いで、リチウム金属を入れた蒸発源のポートを加熱し、融点近傍で時間をかけて不純物ガスを除きその蒸発速度をリチウムの別個のもう一つの膜厚センサーでモニターしながら蒸発速度が毎秒0.02nm程度になるように精密な制御をし、Liとトリアゾール誘導体とを同時蒸着し、厚み約6nmのA1とLiのトリアゾール複核金属錯体の超薄膜を形成した。

【0075】さらに、電子注入用薄膜電極として、リチウムの蒸発を膜厚センサーでモニターしながら、続いてポートよりA1を蒸発させ両者の蒸発速度を毎秒1.5nmに一定にした後、同時蒸着によって1.6wt%のリチウム含有金属合金薄膜を190nmの厚みで蒸着をした。

20 【0076】こうして得られた板状の注入形電場発光デバイスに、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、5V印加で $1.7 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、 $88 \text{ cd/m}^2$ の均一性の高い輝度が得られた。 $100 \text{ cd/m}^2$ での寿命試験で輝度の半減時間は下記比較例に比べ、6倍に延びた。

【0077】(実施例6)実施例5のトリアゾール誘導体の代わりにピリジン誘導体(2,4-bis(5,6-diphenyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridine)を用いて、同様に素子を作製した。

30 【0078】こうして得られた注入形電場発光デバイスに、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、5V印加で $1.9 \text{ mA/cm}^2$ の電流が流れ、 $95 \text{ cd/m}^2$ の均一性の高い輝度が得られた。

【0079】A1-Li合金薄膜電極との界面を分析したところ、A1とLiのピリジン複核金属錯体が検出された。 $100 \text{ cd/m}^2$ での寿命試験で輝度の半減時間は下記比較例に比べ、4倍に延びた。

【0080】(比較例)蒸着装置内に、実施例1と同様に予めITO透明薄膜よりなる正孔注入用透明電極を形成したガラス基板を蒸着ターゲットとしてセットした。蒸発源の4個の各加熱ポート各々に、正孔輸送性有機分子としてTPD、電子輸送性有機分子としてA1q、アルミニウム金属、リチウム金属を入れてセットした。

【0081】ベルジャーを閉め、真空度を $3 \times 10^{-6}$  Torrまで引いた後、TPDのポートに電流を流し抵抗加熱して、上記ガラス基板上に蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として70nmのTPDを蒸着した。次いで、A1qのポートに電流を流し抵抗加熱して、同じく蒸着速度毎秒0.1nm程度の速度で膜厚として50nmのA1qを蒸着した。

13

【0082】さらに、電子注入用薄膜電極として、リチウム金属を入れた蒸発源のポートを加熱し、膜厚センサーでリチウムの蒸発速度が毎秒0.01nm程度になるように調整した後、すぐA1のポートを加熱し、A1を融解蒸発させ蒸発速度を毎秒1.0nmにした後、すぐ同時蒸着によりリチウム含有金属合金薄膜を160nmの厚みで蒸着をした。

【0083】こうして得られた注入形電場発光デバイスに、直流電圧を印加してその発光特性を測定したところ、12V印加で4~5mA/cm<sup>2</sup>の電流が流れ、輝度ムラがあり120~150cd/m<sup>2</sup>の輝度が得られた。

【0084】5Vでは極めて暗い発光であった。この素子を分析にかけて解析したところ、A1qとLi-A1電極の間に、窒化リチウムと水酸化リチウムが検出された。1000cd/m<sup>2</sup>での寿命試験では、輝度の半減時間はガラス板でサンドイッチしたエポキシ樹脂による封止素子で800時間であった。

【0085】

【発明の効果】以上のように本発明は、電子輸送性有機分子よりなる電子輸送層と電子注入用薄膜電極との界面に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を電子供与体

14

とする非イオン性有機金属錯体よりなる厚み20nm以下の界面超薄膜を形成したという特徴を持ち、上記のように陰極界面が安定化することによって、輝度の均一性や長寿命化及び高い発光効率を達成するという大きな効果を有するものである。従来ドーバントを用いることによって高効率を達成していたが、そのようなドーバントを含むデバイス構成においても本発明は有効に作用する。

【0086】このように本発明によれば、輝度バラツキが小さく長寿命の注入形電場発光デバイスが得られる。このように本発明は工業的価値の大なるものである。

## 【図面の簡単な説明】

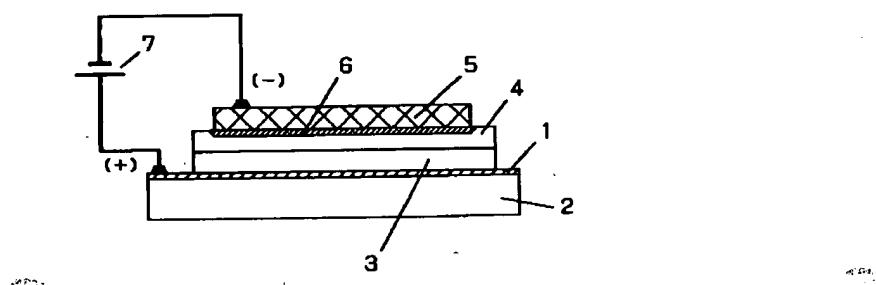
【図1】本発明の実施の形態1による注入形電場発光デバイスの構成の一例を示す図

## 【符号の説明】

- 1 正孔注入用透明電極
- 2 透明基板
- 3 正孔輸送層
- 4 電子輸送層
- 5 電子注入用薄膜電極
- 6 非イオン性有機金属錯体の界面超薄膜
- 7 直流電源

## 【図1】

## 6 非イオン性有機金属錯体の界面超薄膜



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-121176

(43)Date of publication of application : 30.04.1999

---

(51)Int.Cl. H05B 33/22  
H05B 33/14  
H05B 33/26

---

(21)Application number : 09-278410 (71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.1997 (72)Inventor : KISHIMOTO YOSHIO

---

## (54) IMPLANTATION TYPE ELECTROLUMINESCENT DEVICE AND ITS MANUFACTURE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To lessen luminance dispersion, and enhance an element life by forming an interfacial super thin film of specific thickness comprising a nonionic organometallic complex having alkali metal as an electron donor between an electron carrying layer comprising electron carrying organic molecules and an electron implanting thin film electrode.

**SOLUTION:** A positive hole carrying layer 3 comprising positive hole carrying organic molecules and an electron carrying layer 4 comprising electron carrying organic molecules are successively laminated on a positive hole implanting transparent electrode 1-formed transparent substrate 2 by a deposition process, and an electron implanting thin film electrode 5 is formed on the electron carrying layer 4 so as to constitute a luminescence device. An interfacial super thin film 6 of the nonionic organometallic complex of alkali metal or alkali earth metal is formed into the thickness of 20 nm or less on a boundary face between the electron carrying layer 4 and the electron implanting thin film electrode 5. Thereby, electron implantation is effectively conducted so that the uniformity of luminance is enhanced, and particularly higher luminance at a low exciting voltage can be attained.

